

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 997 452 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
03.05.2000 Bulletin 2000/18

(51) Int. Cl.⁷: **C07C 49/553**, C07C 33/02,
C07C 45/69, C07C 45/66,
C11B 9/00

(21) Numéro de dépôt: 99120446.2

(22) Date de dépôt: 14.10.1999

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 26.10.1998 CH 982155

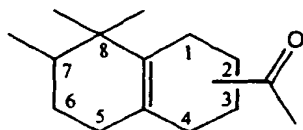
(71) Demandeur: **FIRMENICH SA**
1211 Genève 8 (CH)

(72) Inventeur:
Giersch, Wolfgang Klaus
1233 Bernex (CH)

(74) Mandataire:
Salvaterra-Garcia, Maria de Lurdes, Dr.
Firmenich SA
Case Postale 239
1211 Genève 8 (CH)

(54) **Nouvelles cétones bicycliques et leur utilisation dans le domaine de la parfumerie**

(57) Les composés de formule



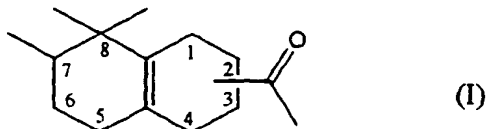
(I)

dans laquelle le groupe substituant acétyle se trouve en position 2 ou 3 du cycle, ou tout mélange de composés de formule (I), sont des composés nouveaux qui confèrent notamment des effets odorants de type cuir naturel aux produits auxquels ils sont ajoutés.

EP 0 997 452 A1

Description

[0001] La présente invention a trait à des composés nouveaux, utiles dans le domaine de la parfumerie. Elle concerne plus particulièrement les composés de formule générale



dans laquelle le groupe substituant acétyle se trouve en position 2 ou 3 du cycle, ou tout mélange de composés de formule (I). Toute référence ultérieure au composé de formule (I) désignera donc aussi bien l'un ou l'autre des isomères, ou un mélange de ceux-ci.

[0002] Les composés de la présente invention sont nouveaux. Nous avons découvert qu'ils possèdent des qualités odorantes très utiles et appréciées et qu'ils peuvent, de ce fait, servir à préparer des parfums, compositions parfumantes et articles parfumés. Ils sont employés pour conférer notamment des effets odorants de type cuir naturel.

[0003] L'utilisation en parfumerie de composés de structures proches de celui de la présente invention fait partie de l'état de la technique. On peut citer les brevets US 3,929,677 et EP 743 297 qui divulguent de tels composés et font état de leurs propriétés odorantes.

[0004] D'une façon très surprenante, nous avons découvert que les composés de formule (I) présentent dans leur parfum un caractère tout à fait original par rapport à celui des composés connus. Il s'agit en effet d'un ensemble de notes boisées, poudrées-violette, ambre gris, un peu algue marine, accompagné d'un côté cuir très naturel, cuir frais de type daim ("suède"), tout à fait inattendu. Cette dernière connotation a pour effet de distinguer très nettement le composé de la présente invention des produits de structure similaire connus de l'état de la technique et lui confère une grande valeur pour son utilisation en parfumerie.

[0005] Les composés se prêtent aussi bien à une utilisation en parfumerie fine, dans les parfums, eaux de toilette ou lotions après-rasage, qu'à d'autres emplois courants en parfumerie tels que le parfumage de savons, gels de douche ou de bain, de produits d'hygiène ou de traitement des cheveux comme les shampoings, ainsi que de déodorants corporels et déodorants ambiants, ou encore de préparations cosmétiques.

[0006] Les composés (I) peuvent également être employés dans des applications telles que détergents liquides ou solides destinés au traitement des textiles, adoucissants textiles, ou encore compositions détergentes ou produits d'entretien destinés au nettoyage de la vaisselle ou de surfaces variées.

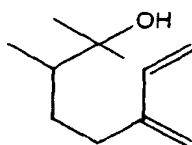
[0007] Dans ces applications, les composés de l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec d'autres ingrédients parfumants, des solvants ou adjuvants d'usage courant en parfumerie. La nature et la variété de ces coingrédients n'appellent pas une description plus détaillée ici, qui ne saurait d'ailleurs être exhaustive, l'homme du métier étant à même de les choisir de par ses connaissances générales et en fonction de la nature du produit à parfumer et de l'effet olfactif recherché.

[0008] Ces ingrédients parfumants appartiennent à des classes chimiques aussi variées que les alcools, aldéhydes, cétones, esters, éthers, acétates, nitriles, hydrocarbures terpéniques, composés hétérocycliques azotés ou soufrés, ainsi que des huiles essentielles d'origine naturelle ou synthétiques. Beaucoup de ces ingrédients sont d'ailleurs répertoriés dans des textes de référence tels que le livre de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA, ou ses versions plus récentes, ou dans d'autres oeuvres de nature similaire.

[0009] Les proportions dans lesquelles les composés selon l'invention peuvent être incorporés dans les produits divers sus-mentionnés varient dans une gamme de valeurs étendue. Ces valeurs dépendent de la nature de l'article ou produit que l'on veut parfumer et de l'effet olfactif recherché, ainsi que de la nature des coingrédients dans une composition donnée lorsque les composés de l'invention sont utilisés en mélange avec des coingrédients parfumants, des solvants ou des adjuvants d'usage courant dans l'art.

[0010] A titre d'exemple, on peut citer des concentrations typiques de l'ordre de 5 à 10% en poids, voire même 20% en poids, des composés de l'invention, par rapport au poids de composition parfumante dans laquelle ils sont incorporés. Des concentrations bien inférieures à celles-ci peuvent être utilisées lorsque les composés sont directement appliqués dans le parfumage des produits de consommation divers cités auparavant.

[0011] L'invention concerne également un procédé de préparation des composés de formule (I). Selon le procédé de l'invention, on soumet un alcool de formule suivante

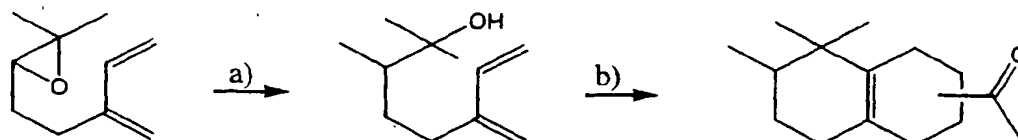


(II)

à une réaction de Diels Alder avec une méthyle vinyle cétone, suivie d'une déshydratation et d'une cyclisation, trois étapes réalisées en cascade, dans un seul pot ('one-pot reaction').

[0012] L'alcool de formule (II) est un composé nouveau qui fait également l'objet de l'invention. Ce dernier peut être obtenu par une réaction dite de Grignard, à partir d'époxymyrcène.

[0013] L'ensemble de la synthèse peut ainsi être schématisé de la façon suivante



a) CH_3MgCl /tétrahydrofurane, catalyseur CuBr , $(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$

b) But-1-én-3-one, éthyl-éther de BF_3 , toluène

[0014] Les conditions de réaction sont décrites en détail dans un exemple présenté plus loin.

[0015] L'invention sera maintenant décrite de façon plus détaillée dans les exemples suivants, dans lesquels les températures sont indiquées en degrés centigrades et les abréviations ont le sens usuel dans l'art.

Exemple 1

Préparation de la 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-7,8,8-triméthyl-2-naphtalényl)-1-éthanone

[0016]

a) On a ajouté 1230 ml d'une solution 3M de CH_3MgCl dans du tétrahydrofurane (Fluka), à 26,5 g de CuBr (Fluka) dans 1 l d'éther diisopropylique, avec agitateur, à 0° (température du bain). Après une nuit, on a refroidi le mélange réactionnel à -20° et on a ajouté goutte à goutte 467 g d'époxymyrcène [2-(3,4-époxy-4-méthylpentyl)-1,3-butadiène] dans 4 l d'éther isopropylique. Après l'addition, on a réchauffé le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante. Après 23 h, la réaction était achevée. L'hydrolyse à l'aide d'une solution aqueuse de NH_4Cl à 15% et un lavage à la saumure a fourni un produit brut que l'on a distillé pour obtenir le 2,3-diméthyl-6-méthylène-7-octén-2-ol à 96,6% pur. Le rendement était de 453,7 g (88%).
Point d'ébullition: $75^\circ/40$ Pa

Données spectrales du 2,3-diméthyl-6-méthylène-7-octén-2-ol

$\text{RMN}^1(\text{H})$: 0,95(d, $J=6,8$, 3H) ; 1,16 et 1,17(2s, 6H) ; 5,01(s, 2H) ; 5,06(d, $J=11,2$, 1H) ; 5,23(d, $J=17,6$, 1H) ; 6,37(dd, $J_1=11,2$, $J_2=17,6$, 1H)

$\text{RMN}^{13}(\text{C})$: 14,5(q) ; 26,2(q) ; 27,1(q) ; 30,1(t) ; 30,3(t) ; 44,2(d) ; 73,4(s) ; 113,2(t) ; 115,7(t) ; 138,9(d) ; 146,6(s)

SM : 168(M^+ , 0), 153(1), 150(4), 135(9), 107(7), 95(12), 81(21), 68(49), 59(100), 41(37)

b) On a ajouté à une solution de produit obtenu sous a) (300 g), de la but-1-en-3-one (147,5 g ; Fluka) et du toluène (3 l), avec de l'éthyl-éther de BF_3 (30 ml), sous agitation. La réaction exothermique a fait passer le mélange réactionnel de 23° à 33° . On l'a ensuite chauffé à 40° . Après 22 h, la réaction de Diels-Alder était achevée. On a ajouté

EP 0 997 452 A1

à nouveau du BF_3 .éthyl-éther à 40° ; le mélange réactionnel est devenu brun puis brun foncé après 45 h. Le mélange réactionnel a alors été lavé à l'aide d'une solution à 10% de NaOH et avec de la saumure, puis distillé pour fournir le produit désiré sous forme d'un mélange de composés contenant la 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-7,8,8-triméthyl-2-naphtalényle)-1-éthanone (2 diastéréomères) et la 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-5,5,6-triméthyl-2-naphtalényle)-1-éthanone. Le rendement était de 258,2 g (65%).

[0017] Données spectrales des produits qui ont pu être élucidés après séparation du mélange par chromatographie en phase gazeuse :

Cis-1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-7,8,8-triméthyl-2-naphtalényle)-1-éthanone

RMN(^1H) : 0,88(d, J=6, 3H) ; 0,89(s) ; 1,02(s) ; 2,17(s)

RMN(^{13}C) : 16,4(q) ; 22,7(q) ; 25,2(t) ; 26,6(t) ; 26,9(t) ; 27,8(q) ; 28,4(q) ; 29,2(t) ; 30,5(t) ; 37,2(s) ; 39,3(d) ; 48,8(d) ; 126,8(s) ; 132,8(s) ; 212,6(s)

SM : 220(M^+ , 35), 205(40), 177(57), 161(14), 135(20), 119(23), 107(38), 91(69), 43(100)

Trans-1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-7,8,8-triméthyl-2-naphtalényle)-1-éthanone

RMN(^1H) : 0,89(d, J=6, 3H) ; 0,82 et 0,97(2s, 6H) ; 2,19(s, 3H)

RMN(^{13}C) : 17,0(q) ; 20,5(q) ; 25,5(t) ; 25,7(q) ; 27,2(t) ; 27,6(t) ; 28,5(q) ; 31,1(2t) ; 39,7(d) ; 49,2(d) ; 127,2(s) ; 134,2(s) ; 213,0(s)

SM : 220(M^+ , 38), 205(42), 177(57), 161(14), 135(22), 119(24), 107(41), 91(67), 43(100)

Cis-1-(2-isopropyl-2-méthyl-1-oxaspiro[4.5]dec-8-yl)-1-éthanone

RMN(^1H) : 0,84 et 0,92(2d, J=6,8, 6H) ; 1,06(s, 3H) ; 2,13(s, 3H)

RMN(^{13}C) : 17,9(q) ; 18,4(q) ; 23,3(q) ; 24,6(t) ; 25,0(t) ; 27,6(q) ; 34,4(t) ; 37,2(t) ; 37,9(t) ; 38,2(t) ; 38,4(d) ; 51,1(d) ; 80,2(s) ; 85,9(s) ; 212,2(s)

SM : 238(M^+ , 1), 223(3), 195(100), 177(41), 153(30), 135(30), 119(17), 93(12), 83(12), 43(23)

Trans-1-(2-isopropyl-2-méthyl-1-oxaspiro[4.5]dec-8-yl)-1-éthanone

RMN(^1H) : 0,86 et 0,92(2d, J=6,8, 6H) ; 1,11(s, 3H) ; 2,14(s, 3H)

RMN(^{13}C) : 17,9(q) ; 18,4(q) ; 23,8(q) ; 26,5(2t) ; 28,3(q) ; 34,19(t) ; 34,31(t) ; 37,2(t) ; 37,9(d) ; 38,6(t) ; 50,2(d) ; 82,5(s) ; 85,4(s) ; 211,9(s)

SM : 238(M^+ , 0,5), 223(1), 195(60), 177(23), 153(21), 135(22), 119(14), 93(13), 83(16), 71(17), 43(100)

Exemple 2

Composition parfumante

[0018] On a préparé une composition parfumante de base pour une eau de toilette féminine de type fleurie-herbacée à partir des ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
5	Acétate d'hexyle	20
	Acétate de benzyle	150
10	Acétate de carbinol	20
	Acétate de citronellyle	80
	Acétate de géranyle	180
15	Acétate de linalyle	25
	Acétate de phényléthyle	50
	Acétate de cis-3-hexénol à 1% *	40
20	Aldéhyde anisique à 10% *	130
	Allyl amyl glycolate à 10% *	20
	Ambrettolide ® 1) à 10% *	80
25	Anthranilate de méthyle	10
	Cetalox ® 2) à 10% *	25
	Cis-3-hexénol à 1% *	40
30	Citronellol	80
	Dihydromyrcenol	75
35	β-Dorinone ® 3) à 10% *	25
	Ethylvanilline à 10% *	40
	Eugénol	20
40	Exaltolide ® 4)	170
45		
50		
55		

	Firsantol ^{® 5)}	10
5	Floralozone ^{® 6)} à 10% *	20
	Galaxolide ^{® 7)} 50	730
	Géranisol	10
10	Hédione ^{® 8)}	600
	Hélional ^{® 9)}	10
	Indol à 10% *	10
15	Iralia ^{® total 10)}	10
	Liffarome ^{® 11)} à 10% *	10
	Lilial ^{® 12)}	260
20	Lyrat ^{® 13)}	30
	Oxyde de rose à 1% *	50
	p-Crésol à 1% *	30
25	Phénethylol	130
	Polysantol ^{® 14)}	50
	Essence d'orange Portugal Brésil	20
30	Salicylate de benzyle	100
	Salicylate de cis-3-hexénol	150
	Tonalide ^{® 15)}	60
35	Undécalactone gamma à 10% *	40
	Vanilline	50
	Essence d'Ylang extra à 10% *	<u>50</u>
40	Total	3700

* dans le dipropylène glycol (DIPG)

- 1) 9-hexadécén-16-olide ; origine : Givaudan-Roure SA, Vernier, Suisse
- 2) 8,12-époxy-13,14,15,16-tétranorlabdane ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 3) β -damascone ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 4) pentadécanolide ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 5) 2-méthyl-4-(2,2,3-triméthyl-3'-cyclopentén-1-yl)-4-pentén-1-ol ;
origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

- 6) 3-(4-éthyl-1-phényl)-2,2-diméthylpropanal ; origine : International Flavors and
Fragrances, USA
- 7) origine : International Flavors and Fragrances, USA
- 8) dihydrojasmonate de méthyle ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 9) 1-(4-méthoxyphényl)-1-éthanone ; origine : Givaudan-Roure SA, Vernier, Suisse
- 10) méthylionone ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 11) carbonate de cis-3-héxényle méthyle ; origine : International Flavors and
Fragrances, USA
- 12) 3-(4-ter-buthylphényl)-2-méthylpropanal ; origine : Givaudan-Roure SA, Vernier,
Suisse
- 13) carboxaldéhyde de 4-(4-hydroxy-4-méthylpentyle)-3-cyclohexène ; origine :
International Flavors and Fragrances, USA
- 14) 3,3-diméthyl-5-(2,2,3-triméthyl-3-cyclopentén-1-yl)-4-pentén-2-ol ;
origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 15) 6-acétyl-1,1,3,4,4,6-hexaméthyl-tétrahydronaphtalène ; origine : Polak's Frutal
Works

[0019] L'addition de 300 parties en poids des composés de formule (I) selon l'invention donne à cet accord de base fleuri-herbacé une très jolie connotation boisée-cuir absolument nouvelle, qui ne peut être rendue par aucune combinaison de produits boisés et de produits à odeur cuir connus de l'art antérieur.

Exemple 3

Composition parfumante

[0020] On a préparé une composition parfumante de base pour une eau de toilette masculine de type chyprée-cuir à partir des ingrédients suivants :

5

10

15

20

25

30

35

40

Ingrédients	Parties en poids
Acétate de géranyle	5
Acétate de linalyle	70
Essence de bergamote	560
Essence de citron Sfuma	60
Coumarine	50
Dihydromyrcénol	80
Eugénol	5
Habanolide ^{® 1)}	480
Hédione ^{® HC 2)}	100
Indol à 10% *	25
β -Ionone	5
Isobutylquinoléine ^{® 3)} à 10% *	10
Lylal ^{® 4)}	250
Essence de mandarine Sfuma	290
Mousse cristal à 10% *	140
Muscade	30
trans-1-(2,2,6-triméthyl-1-cyclohexyl)-3-hexanol ⁵⁾ à 10%	55
Huile de patchouli	70
Salicylate d'amyle	80
Tonalide ^{® 6)}	400
Triplal ^{® 7)} à 10% *	30
Undécalactone gamma à 10% *	5
Vertofix Coeur ⁸⁾	400
Total	3200

* dans le dipropylène glycol (DIPG)

1) pentadécénolide ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

2) cis-dihydrojasmonate de méthyle ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

3) origine : International Flavors and Fragrances, USA

4) 4-(4-hydroxy-4-méthylpentyle)-3-cyclohexène-1-carboxaldéhyde ; origine : International Flavors and Fragrances, USA

5) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

6) 6-acétyl-1,1,3,4,4,6-hexaméthyl-tétrahydronaphtalène ; origine : Polak's Frutal Works

7) 2,4-diméthyl-3-cyclohexène-1-carboxaldéhyde ; origine : International Flavors and Fragrances, USA

8) origine : International Flavors and Fragrances, USA

45

50

55

[0021] L'addition de 1000 parties en poids du composé de formule (I) apporte à cet accord chypré-cuir masculin une jolie connotation cuir très naturelle et renforce l'aspect boisé conféré par le Vertofix. Le parfum devient par ailleurs plus masculin.

Exemple 4

Composition parfumante

5 [0022] On a préparé une composition parfumante de base de type épice-ylang pour un détergent en poudre à partir des ingrédients suivants:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Ingrédients	Parties en poids
Acétate de verdyle	40
Alcool cinnamique à 50% *	70
Aldéhyde anisique	10
Aldéhyde C 11 undécyclique à 10% *	20
Aldehyde C 12 à 50% *	40
Aldéhyde cinnamique à 50% *	10
Aldéhyde phénylacétique à 1% *	50
Benzoate de méthyle à 10% *	35
Benzophénone	100
4-Cyclohexyl-2-méthyl-2-butanol ¹⁾	120
Dihydromyrcénol	135
Habanolide ^{® 2)} à 50% *	300
Hédione ^{® 3)}	70
Héliotropine	20
Indolarome ^{® 4)} à 10% *	50
Iralia [®] total ⁵⁾	250
Essence de Lavandin Grosso	50
Méthylisoeugénol	20
Méthyl-para-crésol	5
Méthyl octin carbonate à 10% *	15
Oxyde de rose	15
Phénéthylol	200
Phénylhexanol	100
Polysantol ^{® 6)}	100
9-Décén-1-ol	25
Terpinéol	70
Vert de Lilas	5
Ionone alpha	55
Wardia ^{® 7)}	20
Total	2000

* dans le dipropylèneglycol

1) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

2) pentadécénolide ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

3) dihydrojasmonate de méthyle ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

4) 4,4A,5,9B-tétrahydro-indéno[1,2-D]-1,3-dioxine ; origine : International Flavors & Fragrances, USA

5) méthylionone ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

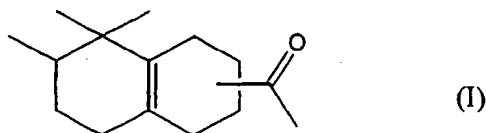
6) 3,3-diméthyl-5-(2,2,3-triméthyl-3-cyclopentén-1-yl)-4-pentén-2-ol ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

7) composition florale ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

[0023] L'adjonction de 400 parties en poids du composé de formule (I) apporte à cet accord la dimension boisée qui lui faisait défaut, augmente nettement son impact sur linge sec et le côté cuir naturel du composé de la présente invention se marie particulièrement bien avec les notes épicées-ylang de cette fragrance.

5 Revendications

1. Composé de formule



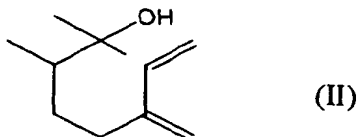
dans laquelle le groupe substituant acétyle se trouve en position 2 ou 3 du cycle, ou tout mélange de composés de formule (I).

2. Utilisation d'un composé selon la revendication 1 à titre d'ingrédient parfumant.

3. Composition parfumante ou produit parfumé contenant un composé selon la revendication 1 en tant qu'ingrédient parfumant.

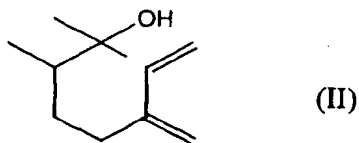
4. Produit parfumé selon la revendication 3 sous la forme d'un parfum ou d'une eau de toilette, d'une lotion après rasage, d'une préparation cosmétique, d'un savon, d'un shampoing ou après-shampoing ou autre produit de soin capillaire, d'un gel de bain ou de douche, d'un déodorant corporel ou d'un déodorant ambiant, d'un détergent ou adoucissant textile ou d'un produit d'entretien.

5. Procédé pour la préparation d'un composé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on soumet un composé de formule



à une réaction de Diels Alder avec une méthyle vinyle cétone suivie d'une déshydratation et d'une cyclisation.

6. Composé de formule





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 12 0446

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	DE 10 45 393 B (DRAGOCO SPEZIALFABRIK KONZ RIECH- UND AROMASTOFFE) 4 décembre 1958 (1958-12-04) * le document en entier *	1-6	C07C49/553 C07C33/02 C07C45/69 C07C45/66 C11B9/00
A	US 3 076 022 A (THE GIVAUDAN CORPORATION) 29 janvier 1963 (1963-01-29) * le document en entier *	1-4	
A	EP 0 116 277 A (GIVAUDAN & CIE SA) 22 août 1984 (1984-08-22) * page 1 *	1-4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C07C C11B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14 décembre 1999	Examineur Bonnevalle, E
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03/92 (P4/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 12 0446

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-12-1999

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 1045393	B		AUCUN	
US 3076022	A	29-01-1963	AUCUN	
EP 0116277	A	22-08-1984	JP 59139334 A	10-08-1984
			US 4617146 A	14-10-1986

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82